

## 電子産業における洗浄技術と熱力学的視点による改良

南朴木 孝至

(受取日：2011年2月20日，受理日：2011年3月30日)

### Cleaning Technology in Electronic Industries and Its Improvement Based on Thermodynamics

Takashi Minamihonoki

(Received Feb. 20, 2011, Accepted Mar. 30, 2011)

Solvents used in industrial cleaning processes have been required to be replaced with safer ones from ecological view point. For example CFC (Chlorofluorocarbon) was replaced with HFE (Hydrofluoroether) or HFC (Hydrofluorocarbon) to avoid ozone depletion and SPM (Sulfuric acid / Hydrogen peroxide water mixture) was replaced with ozonated water or supercritical fluid. Replacement of these well-known compounds to new materials requires improvement of rinse and drying processes as well because the new solvents have notably different properties from the conventional ones. In this report outline of the advanced cleaning technologies in electronic industries are described and improvement of cleaning process using HFE solvent is explained based on thermodynamics.

Keywords: hydrofluoroether, ozonated water, supercritical carbon dioxide, excess molar enthalpy

#### 1. はじめに

電子産業では製品の歩留り向上や信頼性の確保を目的に、生産現場では種々の有機溶媒や酸・アルカリ性液体などを用いて洗浄・乾燥処理が行われている。しかし、近年の活発な地球環境保全対策によって、使用される溶媒が大きく変化してきている。例えば、オゾン層を破壊する通称フロン、CFC (Chlorofluorocarbon) はモントリオール議定書に基づいて全廃され、その後も地球温暖化対策やPRTR法(特定化学物質の環境への排出量の把握等及び管理の改善の促進に関する法律)の施行などによって、他の有害な物質も使用に対する規制が順次課せられている。このため現在では、オゾン層破壊係数が零で、地球温暖化係数も低いHFE (Hydrofluoroether) やHFC (Hydrofluorocarbon) 等のフッ素置換溶媒への転換が進められている。フッ素置換溶媒は塩素置換のものとは性質が大きく異なるが、溶液の物性については十分明らかにされていない。しかしながら洗浄・乾燥プロセスの設計における溶媒の選定は、その性

質を十分に把握したうえで行う必要がある。実際に、これを怠った結果、洗浄不足や乾燥シミが発生するなどの問題が生じている。

本稿では溶媒の溶解性を把握するために必要な溶液の熱力学量について解説し、そのうえで電子産業における洗浄技術の動向と課題について述べる。また、その中ではこれまでに実施したHFEを用いたコ・ソルベント洗浄の熱力学視点による改良事例を紹介すると共に、現在LSI(大規模集積回路)の製造分野において新規洗浄用溶媒として提案されている超高濃度・高温オゾン水(オゾンの水溶液)<sup>1)</sup>や超臨界流体を用いた洗浄方法<sup>2,3)</sup>に対する課題についても述べる。

#### 2. 溶液の熱力学量

洗浄プロセスの設計で重要なのは、洗浄剤やリンス剤として使用する溶媒の選定である。洗浄剤に求められる最も基本的な性能は、被洗浄物に付着した汚染物質の溶解能力が高いことであり、そしてリンス剤には洗浄剤の高い溶解性が求められる。さらに乾燥方法として後述する蒸気乾燥

**Table 1** Cleaning process in the electronic industry.

Part	Process name	Contaminant	Cleaner	Cleanliness degree
Metal parts	Degreasing process	Oil	Hydrocarbon system organic solvents	Surface oil; $\leq 0.1 \sim 1 \mu\text{g cm}^{-2}$
			Surfactant aqueous solutions	
Electronic circuit boards	Flux cleaning process	Flux	Glycol ether system organic solvents	*5 Surface ions; $\leq 14 \mu\text{g NaCl in.}^{-2}$
			Surfactant aqueous solutions	
LSI (Si Wafers)	Cleaning process	Organic contaminants	*1 SPM	*6 Surface carbons; $\leq 9 \times 10^{12} \text{ atoms cm}^{-2}$
		Particles	*2 APM	*6 Surface particles; $\leq 0.18 \text{ pieces cm}^{-2}$ (Surface particle size; $\geq 45 \text{ nm}$ )
		Metallic contaminants	*3 HPM	*6 Surface metals; $\leq 1 \times 10^{10} \text{ atoms cm}^{-2}$
		Silicon oxide film	*4 DHF	Perfect removal
	Resist removal process	Photoresist	*1 SPM	*6 Surface carbons; $\leq 9 \times 10^{12} \text{ atoms cm}^{-2}$
		Monoethanolamine		

\*1 SPM(Sulfuric Acid / Hydrogen Peroxide Water Mixture)  
 \*2 APM(Ammonium Hydroxide / Hydrogen Peroxide Water Mixture)  
 \*3 HPM(Hydrochloric Acid / Hydrogen Peroxide Water Mixture)  
 \*4 DHF(Dilute Hydrofluoric Acid)  
 \*5 Military Standard  
 \*6 International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009 Edition

方式を適用する場合には、リンス剤の溶解性が蒸気乾燥剤には求められる。安全性や環境保全等の理由で蒸気乾燥剤として使用できる溶媒がHFEなどの一定の溶媒に限定される場合には、リンス剤に求められる性能が増加し、逆に蒸気乾燥剤へ溶解されやすい性能も求められる。このように洗浄から乾燥処理までに用いられる溶媒の選定は、溶液の安定性に関する問題である。したがって、溶媒の選択は溶液の熱力量を基に行うことが望ましい。

溶液の安定性は混合のギブス自由エネルギー変化 $\Delta_{\text{mix}}G$ が、どれほど大きい負の値を取るかで決まり、ある温度、 $T$ において次式に示すように混合のエンタルピー変化、 $\Delta_{\text{mix}}H$ による熱効果と混合のエントロピー変化、 $\Delta_{\text{mix}}S$ による無秩序化効果の兼ね合いで生じる。

$$\Delta_{\text{mix}}G = \Delta_{\text{mix}}H - T\Delta_{\text{mix}}S \quad (1)$$

ここで $\Delta_{\text{mix}}H$ は、理想混合のエンタルピー変化 $\Delta_{\text{mix}}H^{\text{id}}$ が零であることから、過剰エンタルピー、 $H^E$ と等しい。常温では液体同士の理想混合におけるエントロピー変化項 $T\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}}$ は大きな正の値であることから、相分離に至る系ではよほど特異な秩序化した構造を取らない限り、 $H^E$ が大きな正(吸熱)の値を伴うことが期待される。逆に $H^E$ の値が正であっても大きくないか、あるいは負であれば、溶液が安定で分離には至らないことが直ちにわかる。

さらに、 $\Delta_{\text{mix}}G$ のデータがあれば絶対的な安定性とエントロピーが議論できるが、蒸気圧の精密かつ迅速な測定が困難であることからデータはあまり多くなく、特に洗浄プロセスの設計に必要な溶液系のデータは非常に少ない。

### 3. 電子産業における洗浄技術の動向と課題

電子産業で生産される機器は、金属加工部品やLSIなどの電子部品、あるいは電子部品を搭載した電子回路基板(プリント基板)などから構成される。それらの部品は生産過程において種々の洗浄処理が行われている。その主な洗浄工程について使用洗浄剤や要求清浄度等をTable 1へまとめた。主な洗浄工程としては、金属加工部品の脱脂洗浄工程や電子回路基板のフラックス洗浄工程のように、部品の清浄度(単位面積当りの汚染量)がマイクログラムオーダーの一般的なレベルから、LSIの洗浄やレジストの除去工程のように清浄度を原子数で規定するほどの精密な洗浄が求められるものまでである。さらに要求清浄度には乾燥シミに関する規定はないが、シミは部品の外観上の問題だけに留まらず、性能にも影響を与えることがあるため、一般的にはシミのないことが求められる。

#### 3.1 金属加工部品や電子回路基板の洗浄

##### 3.1.1 洗浄技術の動向と課題

精密な金属加工部品の脱脂洗浄は、従来CFCが使用され

ていた。また、電子回路基板のフラックス洗浄においては、CFCへ少量のアルコール類またはグリコールエーテル類を添加した洗浄剤で処理されていた。しかし、CFCの全廃が決定されたことによって、1990年代の初頭には他の洗浄剤への転換が積極的に検討された。当時の代替品候補としては、界面活性剤を主成分とした不燃性の水系洗浄剤と、引火性有機溶媒を用いた溶剤系洗浄剤との2種類があった。これら2つの選択肢に対し、当初は引火による火災のリスクを回避するために、殆どの企業は水系洗浄剤への転換を目指した。水系洗浄剤を用いる場合には、洗浄処理後のリンス処理（水によるすすぎ操作）によって大量のリンス廃水が生じるので処理場が必要になる。このため、既に廃水処理場を有する企業やその建設に必要な資金力をもつ企業では水系洗浄剤への転換は可能であったが、大多数の企業は対応が困難であったために溶剤系洗浄剤への代替に方向転換した。これに伴って我々を含む洗浄装置メーカーでは、一般的な引火性有機溶媒と新たに開発されたHFEなどの不燃性の溶媒を用いたコ・ソルベント洗浄・乾燥システムを開発した。その一例として、金属加工部品の脱脂洗浄用に設計されたシステムの概略をFig.1へ示した。

このシステムは洗浄槽とリンス槽①に安価な引火性有機溶媒（*n*-デカン、*n*-ヘプタン）を使用できるように安全対策が行われ、リンス槽②と蒸気乾燥槽には不燃性のHFE-449 { $(CF_3)_2CF_2OCH_3$  (61 wt%)と $CF_3(CF_2)_3OCH_3$  (39 wt%)との共沸混合物} が用いられた。このシステムで蒸気乾燥方式が適用されたのは、乾燥時のシミ発生を防止するためである。洗浄とリンス①を行った部品はリンス②で室温処理され、その後蒸気乾燥槽内の溶媒蒸気層へ投入される。そうすると、部品の温度が室温から溶媒の沸点まで上昇するまでの間、純度の高い溶媒蒸気が部品表面に凝縮し液化する。このことによって部品表面に付着している不純物は洗い流される。その後、部品を槽外に取り出すと、部品表面に付着していた蒸気乾燥剤は部品に蓄えられた熱エネルギーによって蒸発する。このように蒸気乾燥方式は乾燥槽内で純度の高い溶媒蒸気による最終洗浄（リンス）と

乾燥が同時に行えるので、シミの発生原因となる不揮発性の不純物は部品表面に残留しにくい。したがって蒸気乾燥方式は一般的な温風乾燥方式よりもシミが発生しにくい。ここで不揮発性の不純物とは、部品の加工時に付着する微細な金属粉や加工油（切削油、プレス油）中の低蒸気圧成分のことである。これらの不純物は洗浄剤を介してリンス剤中にも微量に持ち込まれる。洗浄剤やリンス剤は繰り返し使用されるので、それら処理剤中の不純物濃度は使用回数が多くなるほど増加する。

さらに蒸気乾燥槽の構造についても説明すると、蒸気乾燥槽はFig.1に示したように槽底面に溶媒加熱用のヒーターが設置され、槽上部には大気中への溶媒蒸気の飛散を防止するための冷却水配管（蛇管）が設置されている。槽内に少量の有機溶媒を投入し、ヒーターで溶媒を沸点まで加熱すると、純度の高い溶媒蒸気が生成される。この蒸気は通常の洗浄槽であれば殆どが大気中へ飛散してしまうが、蒸気乾燥槽では大気中へ飛散する溶媒蒸気の一部は冷却水配管の表面で凝縮し、液化されることによって乾燥槽内へ回収される。このような仕組みによって蒸気乾燥槽は、溶媒の蒸発損失を少なくしている。蒸発損失量をなるべく少なくするためには、冷却水の温度を低くすることと、蒸気乾燥槽のフリーボード比を1以上にすることが推奨されている。ここでフリーボード比とは（フリーボード高さ / 開口短辺寸法）と定義されている。そのフリーボード高さとは、槽内の蒸気層上面から槽上部の開口までの高さであり、開口短辺寸法とは乾燥槽上部の開口寸法のうち、幅または奥行きのどちらか短い方である。

蒸気乾燥剤は安全性の面からHFEなどの不燃性有機溶媒が望ましい。蒸気乾燥方式は前述したように揮発性の高い有機溶媒を沸点まで加熱するので、引火性有機溶媒を用いると乾燥槽の安全対策が非常に大掛かりになってしまう。

このようにFig.1に示した洗浄・乾燥システムは高い洗浄効果を発揮することはいうまでもないが、乾燥シミの発生も抑制するように配慮して製作された。しかし、このシステムで実際に部品を処理すると乾燥シミが多発した。これは新規溶媒であるHFE-449の性質を十分に把握せずに使用溶媒の選定を行った結果、リンス②槽で部品表面に付着した不純物を含む*n*-ヘプタンをHFE-449へ十分に置換できなかったことが主原因である。特に部品と洗浄治具（カゴ）とが接触する部分は、HFE-449の対流がよくないのでシミは発生しやすい。このため、HFE-449への溶解性が高いリンス剤①を再度選定する必要がある。

### 3.1.2 熱力学的視点によるリンス剤①の再選定

従来HFE-449の相溶性などの溶解性に関するデータは、ある溶媒と相互に溶解するか否かを示す程度の定性的なものしか洗浄剤メーカーは保有していなかった。このため、

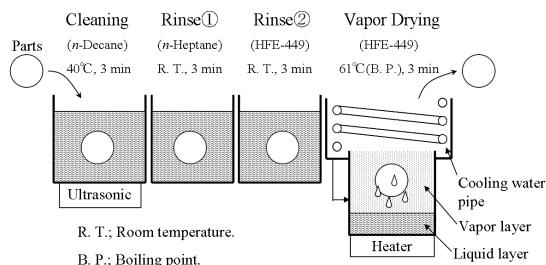
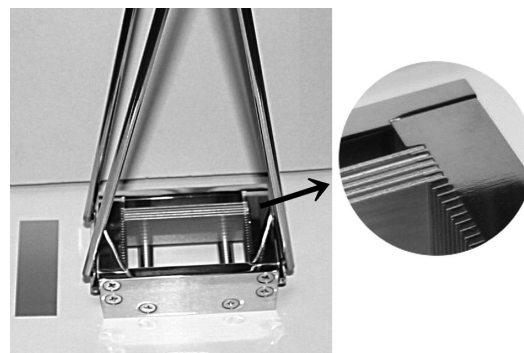


Fig.1 Co-solvent cleaning and drying system.

**Table 2** Maximum values of the excess enthalpy  $H^E_{(\max)}$  for HFE-449 solutions at  $T = 298.15$  K.<sup>15)</sup>

Second component	$H^E_{(\max)} / (\text{J mol}^{-1})$	$x_{\text{HFE-449}}$	Second component	$H^E_{(\max)} / (\text{J mol}^{-1})$	$x_{\text{HFE-449}}$
<i>n</i> -Pentane	1392	0.45	Methanol	606	0.65
<i>n</i> -Hexane	1760	0.50	Ethanol	725	0.65
<i>n</i> -Heptane	1820	0.50	1-Propanol	879	0.60
<i>n</i> -Octane	1909	0.50	1-Butanol	phase separation	
<i>n</i> -Nonane	1746	0.50	Ethylene glycol monomethylether	643	0.65
<i>n</i> -Decane	phase separation		Ethylene glycol monoethylether	669	0.65
2-Propanone	774	0.39	Ethylene glycol monopropylether	760	0.65
2-Butanone	715	0.43	Ethylene glycol monobutylether	849	0.65
3-Pentanone	739	0.43	Diethylene glycol monomethylether	phase separation	
<i>n</i> -Butylmthylether	769	0.47	Diethylene glycol dimethylether	385	0.27

Fig.1 に示したコ・ソルベント洗浄・乾燥システムの溶媒選定時には定量的なデータによって適切なリンス剤①を選定することはできなかった。しかし、数年前から工業的に利用されるフッ素置換溶媒についても、2成分溶液の熱力学的性質が明らかにされはじめた。具体的にはハイドロフルオロエーテル類 (HFE),<sup>4-9)</sup> フルオロアルコール類 (FA),<sup>10)</sup> ハイドロフルオロケトン類 (HFK),<sup>6)</sup> ハイドロフルオロカーボン類 (HFC)<sup>11-14)</sup> の研究が行われている。特にHFEを含む2成分溶液の過剰エンタルピーと体積は本紙の解説記事としてもまとめられている。<sup>15)</sup> これによるとHFE-449を含む2成分溶液の過剰エンタルピーと体積の値は、無極性物質 (アルカン), 非会合性 (ケトンやエーテル) や自己会合性 (アルコール, エチレングリコールモノアルキルエーテル) の極性物質との溶液系, 計20種類について明らかにされている。その文献から過剰エンタルピーの最大値  $H^E_{(\max)}$  とそのモル分率のみを **Table 2** へまとめた。この表に示された値から、無極性物質であるアルカンとの溶液系は他の極性物質との溶液系に比べて  $H^E_{(\max)}$  の値は吸熱で非常に大きく、従来リンス剤①として使用していた *n*-ヘプタンとの溶液は  $1820 \text{ J mol}^{-1}$  もの高い正の値を示している。したがって、*n*-ヘプタンとHFE-449との組み合わせは熱力学的にも適当でなかったことが判る。なぜならば、温度  $T = 298.15 \text{ K}$ , HFE-449のモル分率  $x_{\text{HFE-449}} = 0.5$  において、理想混合におけるエントロピー変化項は  $T\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}} = 1718 \text{ J mol}^{-1}$  である。(1)式を考慮すると、 $1820 \text{ J mol}^{-1}$  もの大きな  $H^E$  値を示せば、この溶液系は相分離するはずである。しかし二つの成分分子は実際に相分離することなく混合しているので、実溶液における混合のエントロピー変化  $\Delta_{\text{mix}}S$  は理想混合におけるエントロピー変化  $\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}}$  よりも大きいはずである。ただし、その大きさは  $\Delta_{\text{mix}}S^{\text{id}}$  値よりも極端に大きくなっているとは考えにくいので、このことから二つの成分分子はかろうじて混合している程度と推察される。このため、*n*-ヘプタンはリンス剤①としては不適

**Fig.2** Cassette for the cleaning.

当な溶媒である。一方、**Table 2** に示した溶液系の中で最も  $H^E$  値が小さく、溶液の安定性が高いと考えられるのは、ジエチレングリコールジメチルエーテル  $\{\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3\}$  との溶液系である。したがって、この溶媒をリンス剤①として採用し、シミ発生の抑制効果を確認した。

そのシミ発生の抑制効果は、以下のような方法で確認した。被洗浄物は、長さ  $48 \text{ mm}$ , 幅  $20 \text{ mm}$ , 厚さ  $1 \text{ mm}$  のアルミ製のテストピースを用いた。このテストピースを予め調製しておいた  $10 \text{ wt\%}$  のアルミナを混入させた切削加工油へ漬け込み、その後大気中で  $1$  時間放置した。アルミナは切削加工の際に部品表面へ付着する切削粉の代用として加工油に混入させた。この実験で用いた洗浄治具はテストピースを  $1 \text{ mm}$  間隔で  $20$  枚までセットできるもので、その写真を **Fig.2** へ示した。

テストピースを保持する溝の幅は、テストピースの厚みに対して  $0.1 \sim 0.3 \text{ mm}$  程度の隙間が空くように製作した。このようにテストピースと洗浄治具の溝との隙間が狭いと、洗浄剤やリンス剤の置換効率が低くなる。このためシミは発生しやすく、比較的少ない枚数のテストピースでシミ発

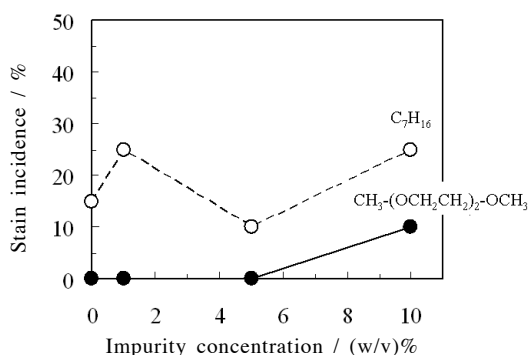


Fig.3 Dependence on the impurity concentration for the stain incidences.

生率の評価が可能になる。

先に述べたように洗浄剤やリンス剤は繰り返し使用されるため、シミの発生率はそれらの処理剤中に持ち込まれた不純物の濃度にも影響される。このため、本実験では前述したアルミナ入りの切削加工油を各処理剤に添加し、シミの発生率と不純物濃度との関係を確認した。その結果は Fig.3 に示したように、リンス剤①として従来の *n*-ヘプタンを用いた場合のシミ発生率は 10 ~ 25 % であったが、新たに選定したジエチレングリコールジメチルエーテルを用いた場合には洗浄剤中の不純物濃度が 5 w/v% 以上に上昇するまではシミが発生しなかった。このことから、ジエチレングリコールジメチルエーテルをリンス剤①として使用し、且つ洗浄剤中の不純物濃度が 5 w/v% に上昇した時点で洗浄剤やリンス剤を交換すれば、シミの発生を抑制できることが確認された。

以上のように、洗浄・乾燥プロセスの設計における溶媒の選定は、溶液の過剰エンタルピーか、できれば混合のギブス自由エネルギー変化  $\Delta_{mix}G$  のデータを用いて決定することが望ましい。

### 3.2 LSI用シリコンウェーハの洗浄

#### 3.2.1 洗浄技術の動向

Table 1 に示したように LSI を製造するウェーハプロセスにおいて、洗浄処理はウェーハ表面に付着した微量な汚染物質を除去する洗浄工程と、ウェーハ上に塗布されたフォトレジストを除去するレジスト除去工程の 2 つに大別される。洗浄工程はシリコンウェーハ上に大気中や装置の発塵によって自然に付着した微量な汚染物質を除去することを目的としているので、洗浄剤は汚染物質の種類に応じて酸性やアルカリ性の化学薬品が使用される。例えば、有機物汚染の除去は SPM (硫酸と過酸化水素水との混合物)、金属汚染は HPM (塩酸と過酸化水素水との混合物)、微粒子は APM (アンモニア水と過酸化水素水との混合物)、そし

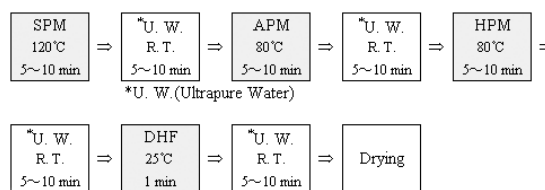


Fig.4 RCA cleaning by the dip method.

て自然酸化膜 (SiO<sub>2</sub>) は DHF (濃度が 1 wt% 程度の希薄なフッ化水素酸) が用いられる。これらの化学薬品を組み合わせる洗浄する方法は、いわゆる RCA 洗浄が基本となっている。この洗浄方法は米国 RCA 社の W. Kern *et al.* によって開発されたものである。<sup>16)</sup> 実際の RCA 洗浄の処理フローと条件は各半導体デバイスメーカーによって異なるが、最も標準的であると考えられるディップ洗浄方式によるものを Fig.4 へ示した。なお、この洗浄処理は生産する半導体デバイスの種類によっても異なるが、ウェーハプロセス中で 10 ~ 30 回程度繰り返し行われる。

一方、レジスト除去工程ではウェーハ上に素子 (トランジスタや抵抗等の部品) が形成されるまでのフロントエンドの工程は SPM によってレジストが除去され、そして各素子をつなぐメタル配線を形成するバックエンドの工程ではモノエタノールアミンを主成分とした有機溶媒によって処理されている。このレジスト除去処理も生産する半導体デバイスの種類によって異なるが、ウェーハプロセス中で 10 ~ 30 回程度繰り返し行われる。そして、その処理は殆どが SPM によって行われている。

しかし、地球環境保全への取り組みが益々活発になっている現在において、環境負荷の大きい化学薬品を大量に用いた洗浄方法は適切でない。LSI の生産工場では前述した金属加工部品や電子回路基板の生産工場よりも積極的な環境対策が考えられている。硫酸、塩酸、アンモニア水、そして過酸化水素水は CFC のようにオゾン層の破壊や地球温暖化に直接関与するわけではないが、それら化学薬品の廃液や化学薬品を含む排水・排気は全て海洋汚染防止法の規制を受けるほか、硫酸やアンモニア水は大気汚染防止法の規制も受ける。したがってこれらの規制に対応するためには排水や排気の処理が必要で、これに伴う設備の導入や動作に必要な電力を考慮すると、これらの化学薬液は間接的には環境負荷が大きいものとされている。このため洗浄工程では環境負荷の小さいオゾン水や水素水へ転換されつつある。<sup>17,18)</sup> それらのオゾン水や水素水の濃度は、いずれも数 mg dm<sup>-3</sup> 程度の希薄なものである。また、オゾン水は自己分解によって自然に無害な酸素水へ変化するので、基本的には排水処理が不要であり、環境負荷が小さいとされている。

このオゾン水はレジストの除去も基本的には可能である<sup>19)</sup>が、前述のような希薄濃度のオゾン水では数分程度の実用的な時間では対応できない。なぜならば、フォトレジストはウェーハ上に微量に付着しているのではなく、1 μm程度の厚みで塗布されているためである。この問題を克服するため、最近では超高濃度・高温オゾン水(70℃, 300 mg dm<sup>-3</sup>)を生成できる装置が開発され、レジスト除去処理への適用が検討されている。<sup>1)</sup>

さらに、LSIの回路パターンは今後益々微細化することが予測され、これに対応するために液体よりも微細パターン内部への浸透性に優れた超臨界流体を用いたレジスト除去方法<sup>2,3)</sup>も提案されている。

### 3.2.2 超高濃度・高温オゾン水によるレジスト除去方法とその課題

超高濃度・高温オゾン水を用いてレジストの除去を行えば、除去レートは従来の希薄濃度のオゾン水に比べて飛躍的に向上し、直径8インチのウェーハ上に塗布されたレジスト(厚さ1 μm)はディップ洗浄方式で5分(除去レート0.2 μm min<sup>-1</sup>)、スピン洗浄方式では1分(除去レート1.0 μm min<sup>-1</sup>)で除去される。この洗浄時間はSPMと同等なので、超高濃度・高温オゾン水を用いれば実用的な時間でレジストの除去が可能であると判断される。

ここで、ディップ洗浄方式とは洗浄槽にウェーハ25枚を同時に浸漬し、オゾン水を流水させながら処理する方法である。一方、スピン洗浄方式はウェーハ1枚を数百rpmで回転させながら、ウェーハの上面に設置された洗浄ノズルからオゾン水を滴下させて処理する方法である。一般的には生産性のよいディップ洗浄方式が採用されるが、最近ではウェーハの大口径化や高い清浄度の要求に対応するため、スピン洗浄方式の採用が増加してきている。

超高濃度・高温オゾン水の生成方法を説明するために、装置のオゾンガスと水との混合条件におけるオゾンの飽和溶解濃度曲線をFig.5へ示した。このグラフで示した飽和溶解濃度はHenryの法則から求めた。Henryの法則は揮発性の溶質を含む希薄溶液が気相と平衡状態にあるとき、気相における溶質の分圧( $p$ )は溶液中の濃度(モル分率,  $x$ )に比例するというものである。したがって $p = Hx$ が成立するので、飽和溶解濃度はこの式を変形して $x$ を求め、そのうえで $x$ の値をmg dm<sup>-3</sup>単位に変換して算出した。なお、 $H$ はHenry定数であり、この値は(2)式に示したRoth & Sullivan式で求めた値を用いた。

$$H = 3.842 \times 10^7 [\text{OH}^-]^{0.035 \exp(-2428/T)} \quad (2)$$

ここで  $[\text{OH}^-]$  は水酸化イオンの濃度、 $T$  は液温である。

超高濃度・高温オゾン水の生成方法はFig.5に示したように、最初に室温(25℃程度)でオゾンガスと超純水とを

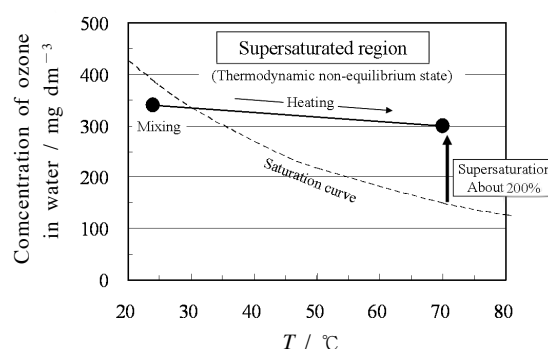


Fig.5 Saturation dissolution concentration of ozone in water.

混合させることによって濃度340 mg dm<sup>-3</sup>の室温オゾン水を生成させ、その後、加熱によるオゾン水濃度の低下を抑制できる専用の熱交換器を用いて室温のオゾン水を70℃まで昇温すると、300 mg dm<sup>-3</sup>という高い濃度の高温オゾン水が得られるというものである。このような方法で生成された超高濃度・高温オゾン水の過飽和度は、70℃における飽和溶解濃度が149 mg dm<sup>-3</sup>なので約200%である。

この超高濃度・高温オゾン水を用いたレジストの除去方法は、洗浄に要する時間が既存のSPMと同等なので既に実用化段階にある。しかし、さらなる環境負荷低減のためには節水によるオゾン水の効率的な利用方法を提案する必要がある。オゾン水によるレジストの分解反応は、たとえ超高濃度・高温オゾン水を用いても未だオゾン分子の供給律速状態であり、反応律速状態までには至っていない。このため、オゾン水の供給流量や濃度の低下は、レジスト除去レートを下げる。したがって一定の除去レートを保ちながら節水を行うためには、オゾン水濃度の低下を防ぐ必要がある。オゾン水濃度の低下原因は、オゾン水の圧力変動による大気中へのオゾンの飛散と、水中におけるオゾンの自己分解の2つが考えられる。オゾン水の圧力変動をディップ洗浄方式で説明すると、オゾン水を洗浄槽へ供給した際に、オゾン水の圧力は供給圧(ゲージ圧として0.2 MPa程度)から大気圧に低下することである。この圧力低下によって水中に溶解していた一部のオゾン分子は大気中へ飛散し、オゾン水の濃度が低下してしまう。しかし、この現象に対しては密閉式の洗浄槽を用い、大気圧よりも少し高い圧力で洗浄することによって容易に改善できることが既に確認されている。これよりも問題なのは水中におけるオゾンの自己分解である。オゾンの自己分解は自発的に起こり、それがオゾン水の環境負荷が小さいとされる由縁である。しかし、洗浄中はオゾン水の濃度を高く保ちたい。このオゾンの自己分解機構は、Weiss J.によって(3)式の反応が提

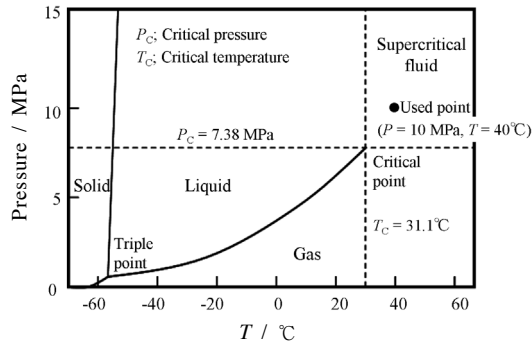
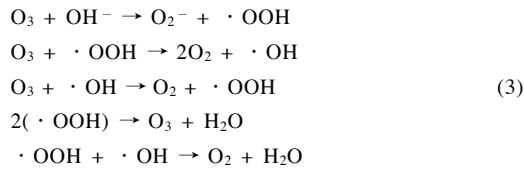


Fig.6 Phase diagram of carbon dioxide.

Table 3 Physical properties of supercritical carbon dioxide, gas and liquid.

Property	<sup>24)</sup> Gas	<sup>23)</sup> Supercritical CO <sub>2</sub> (at P = 10 MPa, T = 40°C)	<sup>24)</sup> Liquid
Density / (kg m <sup>-3</sup> )	0.6~1	624	1000
Viscosity / Pa s	10 <sup>-5</sup>	4.85 × 10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-3</sup>

案されている。<sup>20)</sup>



しかし、自己分解の過程で生成するとされているヒドロペルオキシラジカル ( $\cdot OOH$ ) が実際に存在するかESR (電子スピン共鳴分光分析装置) によって都田が確認を試みたが、今のところオゾンの自己分解に伴うヒドロペルオキシラジカルの生成は確認されていない。<sup>21)</sup> このため、Weiss J.によって提案された分解反応が正しくないのか、あるいは単にESRの感度の問題でヒドロペルオキシラジカルが検出されないのか疑問が残る。

このようにオゾン水の性質はまだ未解明な部分が多い。したがって、より少ないオゾン水の量で一定のレジスト除去レートを保つためには、水中におけるオゾンの溶解状態や安定性、そしてオゾンの自己分解機構の解明を行い、少しでもオゾン水の濃度低下を遅延させる手法の提案が必要である。

### 3.2.3 超臨界流体を用いたレジスト除去方法とその課題

LSIの回路パターンの微細化がこれ以上進展すれば、液体の洗浄剤やレジスト除去剤では微細パターン内部の洗浄効果が十分に得られない可能性がある。特に高アスペクト

Table 4 Dissolution concentrations of ethylene glycol ethers for supercritical carbon dioxide at P = 8 MPa, T = 35°C.

(Unit: mol %)

m \ n	1	2	3
1	28.4	12.8	0.5
4	---	6.7	---

Table 5 Solubility of the resist by ethylene glycol ethers at T = 25°C, t = 1 min.

(a) Damage strength for the resist is normal.				(b) Damage strength for the resist is strong.			
m \ n	1	2	3	m \ n	1	2	3
1	⊙	⊙	⊙	1	○	○	×
4	⊙	⊙	---	4	×	×	---

⊙: Resist was removed by the dissolution.  
○: Resist was removed by the lift-off.  
×: Resist was not removed.

比 (穴または溝の深さ/穴の直径または溝の幅) のコンタクトホールは洗浄が困難になるとの報告もある。<sup>22)</sup> このような問題に対応するためには超臨界流体が有効である。超臨界流体とは物質固有の臨界点を越えた温度と圧力にある非凝縮性高密度流体と定義される。参考として、二酸化炭素の状態図をFig.6へ示した。

洗浄用溶媒としての超臨界流体の利点は、圧力の制御により液体並みの密度を保ちつつ、液相で実現できない高い温度に上げることが可能な点である。このように高温で処理が可能になると、(1)式に示した混合のエントロピー変化項 ( $T\Delta_{mix}S$ ) が大きくなるので、溶液は低温よりも安定になり、汚染物質を溶解させやすくなる。さらに超臨界流体の粘度は気体に近いため、液体よりも優れた微細パターン内部への浸透性が期待される。参考に超臨界状態の二酸化炭素 (P = 10 MPa, T = 40°C) の密度と粘度の値<sup>23)</sup>を液体および気体の値<sup>24)</sup>と共にTable 3へ示した。

超臨界流体として用いる物質は安全性と経済性を考慮すると二酸化炭素が適当であり、その臨界温度 ( $T_c$ ) はFig.6に示したように31.1°C、臨界圧力 ( $P_c$ ) は7.38 MPa<sup>25)</sup>である。しかし、超臨界二酸化炭素 (T = 40°C, P = 10 MPa) のみではレジストを溶解除去できないため、実際にはジエチレングリコールモノメチルエーテルを2 mol%添加した混合流体で洗浄される。そして、リンスは超臨界二酸化炭素のみで2回行われる。

なお、前述した添加剤 (ジエチレングリコールモノメチルエーテル) の選定は、以下のようにして行った。添加剤に要求される性能は、① 超臨界二酸化炭素への溶解性、② レジストの溶解性、③ 安全性 (低毒性、高引火点) のい

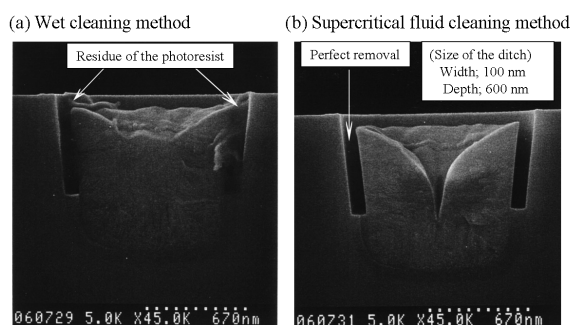


Fig.7 Removal effect of the photoresist in the ditch.

れもが高いことである。特に①と②の溶解性に関しては混合のギブス自由エネルギー変化 $\Delta_{mix}G$ のデータで選定するのが最もよい。しかし、我々が添加剤候補として選定しているエチレングリコールエーテル系有機溶媒によるレジストの溶解性や、超臨界二酸化炭素への添加剤候補の溶解性に関するデータは、一部を除き論文検索によっても得られなかった。このため、これに代わる簡便な方法として、超臨界抽出装置を用いて添加剤候補の抽出量を測定した。それらの値から超臨界二酸化炭素への溶解濃度を推定し、その濃度から添加剤候補の溶解性を判断した。結果の一例として、 $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $P=8\text{ MPa}$ の超臨界二酸化炭素に対する添加剤候補の溶解濃度をTable 4へ示した。添加剤候補のエチレングリコールエーテル系有機溶媒は、 $C_mH_{2m+1}(OCH_2CH_2)_nOH$ という一般式で示される。ここで $m$ はアルキル基の炭素数、 $n$ はエチレンオキシドの数である。

Table 4に示したように、超臨界二酸化炭素への溶解濃度に対するエチレングリコールエーテル系有機溶媒の構造依存性は、 $m$ や $n$ が小さくなるほど高くなる傾向を示した。このことからエチレングリコールエーテル系有機溶媒は分子量が小さくなるほど、超臨界二酸化炭素へよく溶解する傾向がある。

一方、エチレングリコールエーテル系有機溶媒によるレジストの溶解性は、次のようにして確認した。実験に用いたサンプルはシリコンウェーハ上に $SiO_2$ を成長させた基板へレジストを塗布し、その基板上のレジストへ強度の異なる熱的なダメージを与えた。サンプルAはレジストに対するダメージが通常のLSI製造工程と同等のものである。サンプルBはレジストに対するダメージが通常より強いものである。この2種類のサンプルを各種エチレングリコールエーテル系有機溶媒へ室温で1分間浸漬した。その後、ウェーハを溶媒から取り出して、レジストの溶解状態と除去状態を目視で観察した。それらの結果はTable 5へ示した。Table 5(a)に示したように、サンプルAではいずれのエチ

レングリコールエーテル系有機溶媒でもレジストは完全に溶解し、ウェーハから除去されていた。一方、サンプルBではTable 5(b)のように、エチレングリコールモノメチルエーテル ( $m=1, n=1$ ) とジエチレングリコールモノメチルエーテル ( $m=1, n=2$ ) のみが、レジストの溶解は不十分であるが、ウェーハ上から剥離除去されていた。これらの結果からエチレングリコールエーテル系有機溶媒によるレジストの溶解性も、溶媒の分子量が小さくなるほどよく溶解する傾向があることがわかった。

以上のように、溶解性の面からはエチレングリコールモノメチルエーテル ( $m=1, n=1$ ) が最も添加剤として適している。しかし、人体の安全性を考慮すると $n=1$ のエチレングリコールエーテル系有機溶媒は適当でない。これらの溶媒はPRTR法の規制対象物質であり、人体への影響が大きい。このことを考慮し、次に溶解性の高いものを選定するとジエチレングリコールモノメチルエーテル ( $m=1, n=2$ ) が適当である。この溶媒はPRTR法の規制対象外であり、且つ引火点は $93\text{ }^{\circ}\text{C}$ なので安全性も高い。したがって、この溶媒を添加剤として採用した。

次に選定した添加剤を用いて、微細パターン内部における超臨界洗浄方式の有効性を確認するための比較実験を行った。この実験ではウェーハ上に微細な溝を形成し、その溝内部へレジストを圧入したものをサンプルとした。このサンプルで従来のウェット洗浄方式と超臨界洗浄方式との洗浄効果を比較した。洗浄効果の確認はサンプルウェーハを切断し、溝の断面を電子顕微鏡で45,000倍の倍率で観察した。その結果はFig.7へ示した。この写真から明らかなように、従来のウェット洗浄方式は溝内部にレジストが残留していたが、超臨界洗浄方式ではレジストが完全に除去されていた。この結果の差は微細パターン内部における液体と超臨界流体と浸透性の差が寄与していると考えられる。これらの結果から超臨界洗浄の有効性を確認することができる。

このように超臨界流体を用いた洗浄方法は微細パターン内部の洗浄に対して非常に有効であるが、今後他の様々な汚染物質の除去に対応するためには、それぞれの汚染物質に応じた添加剤の選定が必要になる。そのためには超臨界流体やその混合流体による各種物質の溶解性に関する知見が必要であり、これらに対する研究は既に行われているが今のところ十分ではない。

#### 4. おわりに

これまで工業現場における洗浄・乾燥プロセスの設計は、試行錯誤的に行われることが多く、技術の進展性に欠ける面があった。しかし、新規溶媒の性質を熱力学的な観点で把握したうえで洗浄・乾燥処理に適用すれば、新規溶媒を



効果的に使用できることが明らかになった。また、溶液の熱力学的な研究は一企業単独では困難な面もある。このため、今後産官学などがさらに連携し、新規溶媒の物性を積極的に研究できれば幸いである。

### 謝 辞

本稿の執筆に際し、多くの有益なご指導、ご助言を頂いた東京電機大学教授 小川英生博士にお礼を申し上げます。

### 文 献

- 1) 南朴木孝至, 第2回半導体・材料フォーラム予稿集, アークホテル熊本, 22 (2010).
- 2) 南朴木孝至, 超臨界流体のすべて, 荒井康彦 監修, テクノシステム, p.422 (2002).
- 3) 南朴木孝至, クリーンテクノロジー **14**, 9, 60 (2004).
- 4) T. Minamihonoki, T. Takigawa, K. Tamura, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **33**, 189 (2001).
- 5) T. Takigawa, T. Minamihonoki, and K. Tamura, *J. Chem. Thermodyn.* **34**, 841 (2002).
- 6) H. Ogawa, S. Karashima, T. Takigawa, and S. Murakami, *J. Chem. Thermodyn.* **35**, 763 (2003).
- 7) T. Minamihonoki, H. Ogawa, S. Murakami, and H. Nomura, *J. Chem. Thermodyn.* **37**, 1186 (2005).
- 8) T. Minamihonoki, H. Ogawa, S. Murakami, and H. Nomura, *J. Chem. Thermodyn.* **38**, 1254 (2006).
- 9) M. M. Elsa F. de Ruiz Holgado, Marta M. Mato, Manuel M. Piñeiro, Eleuterio L. Arancibia, José Luis Legido, and María Inmaculada Paz Andrade, *Fluid Phase Equilibria* **218**, 41 (2004).
- 10) T. Minamihonoki, H. Ogawa, H. Nomura, and S. Murakami, *Thermochim. Acta* **459**, 80 (2007).
- 11) 旭景太郎, 木村二三夫, 南朴木孝至, 小川英生, 第44回熱測定討論会講演要旨集, 筑波大学, 146 (2008).
- 12) 小川英生, 南朴木孝至, 旭景太郎, 大井達博, 齊藤竜司, 佐藤裕貴, 第33回溶液化学シンポジウム講演要旨集, 京都大学, 12 (2010).
- 13) 小川英生, 大井達博, 南朴木孝至, 木村二三夫, 第46回熱測定討論会講演要旨集, 三重大学, 43 (2010).
- 14) 小川英生, 南朴木孝至, 電気化学会第78回大会講演要旨集, 横浜国立大学, 134 (2011).
- 15) 南朴木孝至, 小川英生, 村上幸夫, 熱測定 **35**, 148 (2008).
- 16) W. Kern and D. A. Puotinen, *RCA Review* **31**, 187 (1970).

- 17) T. Ohmi, *J. Electrochem. Soc.* **143**, 2957 (1996).
- 18) H. Morita *et al.*, Proceedings of ISSM (International Symposium on Semiconductor Manufacturing) '99, 453 (1999).
- 19) I. Kashkoush, R. Matthews, Novak R. E., Proceedings of the Fifth International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, 471 (1997).
- 20) J. Weiss, *Trans. Faraday Soc.* **31**, 668 (1935).
- 21) 都田昌之, クリーンテクノロジー **13**, 3, 1 (2003).
- 22) H. Aoki, S. Yamasaki, and N. Aoto, *Ex. Abst. of the 1996 SSDM*, 154 (1996).
- 23) *Encyclopédie des gaz*, Elsevier in Amsterdam, p.338 and p.358 (1976).
- 24) 齋藤正三郎, 超臨界流体の科学と技術, 齋藤正三郎監修, 三共ビジネス, p.4 (1996).
- 25) 化学便覧 改定3版 (日本化学会編), 基礎編II, p.108 (1984).

### 要 旨

地球環境保全に対する取り組みが益々活発になる中、工業現場では洗浄・乾燥処理に用いられる溶媒は大きく変化してきている。例えば、オゾン層を破壊するCFC (クロロフルオロカーボン) はHFE (ハイドロフルオロエーテル) またはHFC (ハイドロフルオロカーボン) に変更されている。また、SPM (硫酸と過酸化水素水との混合物) は環境にやさしいオゾン水や超臨界流体へ変更されつつある。本稿では洗浄技術の動向と課題を述べると共に、これまでに実施したHFEを用いた洗浄・乾燥システムの熱力学的視点による改良事例について解説した。そのうえで、新規溶媒を用いた洗浄・乾燥プロセスの設計には、溶液物性に関する熱力学的な知見が必要であることを述べた。



南朴木 孝至 Takashi Minamihonoki  
 シャープマニファクチャリングシステム (株), 〒581-8581 大阪府八尾市跡本町4-1-33, TEL: 072-991-0031, FAX: 072-991-0821, E-mail: minamihonoki.takashi@sharp.co.jp  
 東京電機大学理工学部, 〒350-0394 埼玉県比企郡鳩山町石坂  
 研究テーマ: 半導体用精密洗浄装置の開発, 溶液の熱力学的性質の研究  
 趣味: 日曜大工